

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 442 143 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90125475.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C09C 3/12, C08K 9/06**

(22) Anmeldetag: **24.12.90**

(30) Priorität: **16.02.90 DE 4004781**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

(54) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

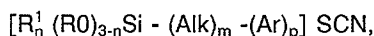
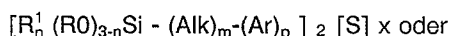
(71) Anmelder: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt (Main)(DE)

(72) Erfinder: **Wolff, Siegfried, Dr.**
Weierstrasse 28
W-5303 Bornheim-Merten(DE)
Erfinder: **Görl, Udo, Dr.**
Quittenstrasse 36
W-5309 Meckenheim(DE)
Erfinder: **Deusser, Hans, Dr.**
Stifterstrasse 14
W-8757 Karlstein(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von mit Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen, die so hergestellten Füllstoffe und deren Verwendung.

(57) Verfahren zur Herstellung von mit Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen, die so hergestellten Füllstoffe und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von natürlichen oder synthetischen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen unter Verwendung von Organosiliciumverbindungen der Formeln



bei dem man Füllstoff und Verbindung ohne Zusatz weiterer Lösungsmittel intensiv mischt und die homogenisierte Mischung in einem vorgeheizten Mischer der Hydrophobierungsreaktion unterwirft.

EP 0 442 143 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Organosiliciumverbindungen modifizierten, lagerstabilen natürlichen oder synthetischen, oxidischen oder silikatischen Füllstoffen, die so modifizierten Füllstoffe und deren Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

Es ist bekannt, oxidische Oberflächen mit Organosiliciumverbindungen zu behandeln, um durch diese Vorbehandlung den Verbund zwischen oxidischem Füllstoff und organischen Polymeren unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung und damit die verstärkenden Eigenschaften der Füllstoffe in den Polymeren zu verbessern.

Zu diesem Zweck kann man z.B. die betreffende Organosiliciumverbindung in einem organischen Lösungsmittel auflösen und mit dieser Lösung anschließend z.B. Clays behandeln (US-PS 3,227,675 Huber).

Aus der US-PS 3,567,680 ist bekannt, in Wasser suspendierte Kaoline mit Mercapto- und Aminosilanen zu modifizieren. Die betreffenden Organosiliciumverbindungen sind jedoch in den für die Modifizierung nötigen Mengen wasserlöslich, so daß auch in diesem Fall die Behandlung des Füllstoffs aus einer Lösung heraus erfolgt.

Die US-PS 4,151,154 betrifft oxidische silikatische Füllstoffe, deren Oberfläche einer Behandlung mit zwei Typen von Organosiliciumverbindungen ausgesetzt wird.

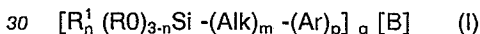
Die oxidischen Teilchen werden dabei so behandelt, daß sie eine größere Affinität zu Wasser zeigen und sich auch leichter in wässrigen Systemen verteilen lassen. Aus der US-PS 4,076,550 ist die Verwendung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen in vulkanisierbaren Kautschukmischungen bekannt.

Man kann diese Verbindung auch in Abmischungen mit Kieselsäure einsetzen, die aber nicht thermisch vorbehandelt werden und nur über eine begrenzte Lagerstabilität verfügen.

In der EP-PS-0 126 871 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man die Oberfläche silikatischer Füllstoffe mit Hilfe einer wässrigen Emulsion von wasserunlöslichen Organosiliciumverbindungen modifiziert.

Die US-PS 4,141,751 betrifft ein Verfahren, das gänzlich ohne Lösungsmittel auskommt, aber für bestimmte Organosiliciumverbindungen nicht praktikabel ist, wie die Praxis zeigt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von natürlichen oder synthetischen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen unter Einsatz einer oder mehrerer Organosiliciumverbindungen der Formel (I)



in der bedeuten:

B: -SCN (wenn q = 1) oder -S_x (wenn q = 2)

R und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, R eine C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Alkoxygruppe,

n: = 0; 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und

x: eine Zahl von 2 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, daß man

a) mindestens eine Organosiliciumverbindung gemäß Formel I, bei Temperaturen kleiner 60 °C in einer Konzentration von 1 • 10⁻⁷ bis 3,5 • 10⁻⁶ Mol Trialkoxysilylgruppen auf einen Quadratmeter Füllstoffoberfläche, mit dem Füllstoff intensiv vermischt und

b) anschließend die homogenisierte Mischung im vorgeheizten Mischer, im Temperierbett oder einem anderen geeigneten heizbaren Reaktionsgefäß bei einer Temperatur von 60 °C bis 160 °C, bevorzugt 80 bis 140 °C, der Hydrophobierungsreaktion unterwirft. Die Verweilzeit im Reaktionsgefäß beläuft sich im allgemeinen auf 3 min bis 2,4 h.

Als Intensivmischer wählt man beispielsweise eine Pflugscharmischer, dessen Drehzahl man so reguliert, daß eine intensive Durchmischung gegeben ist, gleichzeitig aber die Struktur beispielsweise der eingesetzten feinteiligen Kieselsäuren nicht zerstört wird und auch die Temperatur unter 60 °C bleibt. Im allgemeinen liegt diese Temperatur zwischen 20 ° und <60 °C, während die Vorheiztemperatur mindestens 60 °C beträgt.

Die zu modifizierenden natürlichen und synthetischen Füllstoffe, auch als Gemische von zwei oder

mehreren dieser Füllstoffe, sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannt. Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung ist das Vorhandensein von OH-Gruppen an der Oberfläche, die mit den Alkoxygruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt sich um oxidische und silikatische Verbindungen, die mit Kautschuken verträglich sind und die für diese Verwendung notwendige Feinteiligkeit aufweisen.

5 Unter den natürlichen Silikaten eignen sich besonders Kaoline oder Clays. Aber auch Kieselgur oder Diatomeenerden können eingesetzt werden.

Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und Titandioxid, die aus natürlichen Vorkommen gewonnen werden.

Als synthetische Füllstoffe sind besonders geeignet Aluminiumsilikate, Silikate, gefällte und pyrogene 10 Kieselsäuren mit BET-Oberflächen (gemessen mit gasförmigem Stickstoff) von 1 bis 1000 m²/g, insbesondere bis 300 m²/g.

Die erfindungsgemäß modifizierten Füllstoffe enthalten bis zu $3,5 \cdot 10^{-6}$ Mol Trialkoxysilylgruppen pro Quadratmeter Füllstoffoberfläche, bevorzugt $0,1 \cdot 10^{-6}$ bis $3,5 \cdot 10^{-6}$ Mol. Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisierbaren und formbaren Kautschukmischungen, die nach den üblichen Verfahren in 15 der Gummiindustrie hergestellt werden.

Zu den geeigneten Kautschukarten zählen mit Schwefel sowie Vulkanisationsbeschleuniger(n) zu Elastomeren vernetzbare Kautschuke und deren Gemische. Insbesondere sind dies die halogenfreien Kautschukarten, vorzugsweise sogenannte Dien-Elastomere. Zu diesen Kautschukarten zählen beispielsweise ölgestreckte, natürliche und synthetische Kautschuke wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isopren- 20 kautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke infrage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch 25 chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

Dabei ist natürlich der vorgeschriebene Gesamtanteil des Füllstoffs in der vulkanisierbaren Kautschukmischung zu beachten. Das bedeutet, daß sowohl die Gesamtmenge des einzusetzenden Füllstoffs als auch eine Teilmenge modifiziert sein kann. Im letzteren Fall ist der noch fehlende Teil dann in nicht modifizierter Form zuzumischen.

30 Die erfindungsgemäß modifizierten Füllstoffe weisen gegenüber den reinen Abmischungen z.B. von Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfan mit Kieselsäure, wie sie aus der US-PS 4,076,550 bekannt sind den Vorteil einer hohen Lagerstabilität auf.

Gegenüber dem bereits seit Jahren in der Kautschukindustrie angewandten in situ-Verfahren (direkte Zugabe von Silan zu Ruß und/oder mit Silikaten gefüllten Kautschukmischungen besitzen sie den Vorteil 35 eines geringen Wassergehaltes, des höheren Stampfgewichts gegenüber unbehandeltem Füllstoff, der vereinfachten Lagerhaltung und darüber hinaus für den Anwender in der kautschukverarbeitenden Industrie besseres verarbeitungstechnisches Verhalten. (Homogene Mischungsherstellung, Einsparen von Mischzeiten und Mischzeiten).

Nach dem in der US-PS 4,141,751 beschriebenen Verfahren sind die erfindungsgemäßen modifizierten 40 Füllstoffe nicht herzustellen.

Vermischt man ein Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfan mit einem Füllstoff und führt wie vorgeschrieben durch intensives Rühren dieser Mischung so viel Energie zu, daß aufgrund der dadurch eintretenden stetigen Temperaturerhöhung die Hydrophobierungsreaktion abläuft, erhält man nur ein klumpendes Produkt. Ein fließfähiges, feinteiliges wie das erfindungsgemäß hergestellte wäre aber erwünscht.

45 An den erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füllstoffen wurden Methoxygruppen-Bestimmungen (F. Vieböck und A. Schwabach, Chem. Ber. 63, (1930) 2818) durchgeführt.

Nach der Totalhydrophobierung von gefällter Kieselsäure des Typs ULTRASIL^(R) VN 2 (125 m²/g) bzw. ULTRASIL^(R) VN 3 (175 m²/g) mit $1,75 \cdot 10^{-6}$ Mol Si 167/m², bezogen auf die Kieselsäure, ergeben sich folgende Werte für die Anzahl an freien, noch vorhandenen Methoxygruppen (von sechs ursprünglich pro 50 Molekül vorhandenen):

erfindungsgemäßes Verfahren

55	VN 2/Si 167	1,7
	VN 3/Si 167	2,5

Die erfindungsgemäß hergestellten lagerstabilen modifizierten Füllstoffe führen in den vulkanisierten Kautschukmischungen zu einer deutlichen Verbesserung der gummitecnischen Eigenschaften im Vergleich zu Mischungen ohne modifizierte Füllstoffe.

Als Nachweis für die Lagerstabilität dient die Bestimmung des Polysulfidgehaltes über einen Lagerzeit-
 5 raum von 12 Monaten bei 50 °C (Tab. 5), die lediglich innerhalb der Meßgenauigkeit geringfügig schwankt.

Die parallel hierzu durchgeführte Umsetzung von Mercaptosilan und silikatischem Füllstoff, entsprechend US-PS 4,141,751 führt dagegen zu Produkten mit starken Schwankungen im Gesamtschwefelgehalt (Tab. 4), was auf eine unzureichende Lagerstabilität hinweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt
 10 werden. Die jeweils erhaltenen Produkte weisen gleiche Eigenschaften auf.

Die folgenden Beispiele erläutern das Herstellungsverfahren und geben einen Einblick in die vorteilhaf-
 ten Eigenschaften der unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füllstoffe erhaltenen Vulkanisate.

Bei der verwendeten polysulfidischen Organosiliciumverbindung und den übrigen Verbindungen handelt
 15 es sich um folgende Produkte:

Polysulfidische Organosiliciumverbindungen:

Si 167 = Bis(3-trimethoxysilylpropyl)-tetrasulfan (Degussa)

20	Perbunan ^(R) NS 3307	Nitrilbutadienkautschuk (NBR)
	Buna ^(R) Hüls	Styrol-Butadien Kautschuk (SBR)
25	SMR 5	Standard Malaysian Rubber (Naturkautschuk)
30	CORAX ^(R) N 220	Ruß, Oberfläche (BET) 120 m ² /g (Degussa)
35	Ultrasil ^(R) VN 3	gefällte Kieselsäure mit einer Oberfläche von 175 m ² /g (Degussa)
40	Naftolen ^(R) ZD:	Weichmacher aus Kohlenwasser- stoffen
45	Vulkanox ^(R) 4010 NA:	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen- diamin
50	Vulkanox ^(R) HS:	Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro- chinolin

55

	Protektor ^(R) G35:	Ozonschutzwachs
5	Vulkacit ^(R) MOZ:	N-Morpholin-2-benzthiazol- sulphenamid
10	Vulkacit ^(R) Mercapto:	2-Mercaptobenzthiazol
	Vulkacit ^(R) Thiuram:	Tetramethyl-thiurammono- sulfid
15		
	Vulkazit ^(R) CZ:	N-Cyclohexyl-2-benzothiazol- sulphenamid
20		
	PEG 4000:	Polyethylenglykol
25	MBTS:	2,2'-Dibenzothiazylidisulfid
	TMTD:	Tetramethylthiuramdisulfid
30	KP 140:	aliphatische Weichmacher

Prüfungsnormen:

35 Die physikalischen Prüfungen wurden bei Raumtemperatur nach folgenden Normvorschriften ausgeführt:

			gemessen in
40			
	Zugfestigkeit, Bruch- dehnung und Spannungs- wert	DIN 53 504	MPa.
45	Weiterreißwiderstand	DIN 53 507	N/mm
	Shore-A-Härte	DIN 53 505	-
	Mooney-Prüfung, ML 4	DIN 53 524	-
	Goodrich Flexometer (Bestimmung der Wärmebildung = Heat build-up. ΔT)	ASTM D 623-62	°C
50	Firestone-Ball Rebound	AD 20245	
55	DIN-Abrieb Compression Set B	DIN 53 516 ASTM D 395	(mm ³)

Das Herstellverfahren:

Beispiel 1

5 In ein mit einem doppelstückigen Variant-Mischwerkzeug mit Horn, einem im Deckel montierten Leitblech mit Temperaturmesser, einer Entlüftung und einem Hohlmantel zwecks Temperierung durch Dampf oder Wasser ausgerüsteten Henschel F.M. 40 Liter-Mischaggregat, werden 4 kg ULTRASIL^(R) VN 3 (175 m²/g Oberfläche eingefüllt.

1. Stufe: Nach dem Verschließen des Deckels wird die Drehzahl des Mischwerkzeugs auf 2.600 UPM
10 gebracht. Bei Raumtemperatur (~20-25 °C) werden 506 g Si 167 auf den Füllstoff gesprüht, das Gemisch homogenisiert und anschließend aus dem Mischer entfernt. Die Silanmenge entspricht $3,2 \cdot 10^{-6}$ Mol Trialkoxysilylgruppen/m² Oberfläche.

2. Stufe: Nach dem Aufwärmen des Mixers auf 120 °C wird das Mischgut aus Stufe 1 wiederum in den Mischer gefüllt und dessen Drehzahl auf 2.600 UPM gebracht. Nach Erreichen einer Temperatur von
15 140 °C wird das Mischaggregat abgeschaltet und nach einer Gesamtverweilzeit von 10 min entleert.

Die folgenden Tabellen enthalten die Meßwerte, wie sie unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Füllstoffe in verschiedenen Vulkanisaten gefunden werden (Konzentrationsangaben erfolgen in Gew.-Teilen).

20 Beispiel 2

1. Stufe: Über eine Differential-Dosierwaage wird ULTRASIL VN 2 (125 m²/g,gefällte Kieselsäure) mit einer Leistung von 25 kg/h in einen kontinuierlichen Mischer dosiert. Gleichzeitig wird aus einer Vorlage das Silan Si 167 über eine Kolbenmembranpumpe und eine Zerstäuberdüse mit einer Leistung von 2,25
25 kg/h bei Raumtemperatur auf die im Mischer befindliche Kieselsäure aufgesprüht. Nach intensiver Durchmischung wird das befeuchtete Material über eine Schnecke unter Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus im Mischer ausgetragen.

2. Stufe: Die aus dem Mischer ausgetragene Kieselsäure/ Organosilan-Mischung wird mit einer Membranpumpe in einen beheizten Reaktor gefördert. Die Temperatur im Reaktor liegt bei 140 °C, die Verweilzeit im Reaktor beträgt 2 Stunden, wobei die ca. 10 - 20 min überschreitende Zeit im allgemeinen dazu dient, den bei der Reaktion abgespalteten Alkohol zu entfernen.

Das sich im Reaktor befindliche Produkt wird anschließend über eine Zellradschleuse unter Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus im Reaktor ausgetrage.

Man erhält ein lagerstables mit Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-tetrasulfan (Si 167) modifiziertes Ultrasil VN2, das mit einer Membranpumpe in ein-Produktsilo gefördert wird, aus dem man es anschließend in
35 Papiersäcke füllen kann.

40

45

50

55

TABELLE 1:

5	Modifizierte gefällte Kieselsäure in Naturkautschuk			
	SMR 5 ML(1+4)=70-80	100	100	
	Ultrasil VN3	40	-	
10	Si 167 modifiz. Ultrasil VN 3 (entspricht 5,08 GT Si 167 auf 100 GT VN 3)	-	45,08	
	Si 167	5,08	-	
15	Zinkoxid RS	4	4	
	Stearinsäure	2	2	
	Naftolen ZD	2	2	
20	Protektor G35	1,5	1,5	
	Vulkanox HS	1,5	1,5	
	Vulkanox 4010 NA	1,0	1,0	
25	Vulkacit MOZ	2,82	2,82	
	Schwefel	2,86	2,86	
30	ML(1+4) bei 100°C	83	84	
	Vulkanisationstemperatur: 145°C/t ₉₅			
35	Zerreißfestigkeit (MPa)	18,4	21,3	
	Spannungswert) 300 % (MPa)	13,2	13,8	
	Bruchdehnung (%)	380	410	
	Weiterreißwiderstand (N/mm)	13	15	
40	Ball-Rebound (%)	63,5	67,5	
	Shore-A-Härte	65	65	
	DIN-Abrieb (mm ³)	146	119	
45	Flexometer (0,175"/108N/30"/RT)			
	ΔT Center (°C)	44	41	
50	Statische Compression (%)	7,7	6,3	
	Dynamische Compression (%)	7,3	5,6	

55

TABELLE 2:

5	Modifizierte gefällte Kieselsäure in SBR 1500		
	Buna Hüls 1500	100	100
10	Ultrasil VN 2	50	-
	Si 167 modifiz. Ultrasil VN 2	-	51,5
	(entspricht 3 GT Si 167 auf		
15	100 GT VN 2)		
	Zinkoxid RS	4	4
	Stearinsäure	2	2
	Vulkacit CZ	2	2
20	Schwefel	2	2
	ML(1+4) bei 100 °C	84	86
25	Vulkanisationstemperatur 150°C/t ₉₅		
	Zerreißfestigkeit (MPa)	12,8	16,5
	Spannungswert 300 % (MPa)	2,6	5,1
30	Bruchdehnung (%)	680	590
	Weiterreißwiderstand (N/mm)	13	13
	Ball-Rebound (%)	34	37
	Shore-A-Härte	60	64
35	DIN-Abrieb (mm ³)	192	147
	Compression Set (22h/70°C)	20,2	14,7
40	Goodrich-Flexometer (0,175"/108N)	n.meßbar	
	ΔT Center (°C)	"	137
	Dynamische Compression (%)	"	10

45

50

55

TABELLE 3:

5	Modifizierte gefällte Kieselsäure in NBR			
	Perbunan NS 3307	100	100	
	Ultrasil VN 3	50	-	
10	Si 167 modifiz. Ultrasil VN 3 (entspricht 12,8 GT Si 167 auf 100 GT VN 3)	-	56,4	
15	Zinkoxid RS	5	5	
	Stearinsäure	2	2	
	Diocetylphthalat	10	10	
	KP 140	10	10	
20	PEG 4000	2,5	2,5	
	MBTS	1,2	1,2	
	TMTD	0,6	0,6	
25	Schwefel	1,5	1,5	
	ML(1+4) bei 100°C	78	52	
30	Vulkanisationstemperatur: 160°C/t ₉₅			
	Zerreißfestigkeit (MPa)	15,1	13,7	
	Spannungswert 200 % (MPa)	2,7	9,2	
35	Bruchdehnung (%)	630	270	
	Weiterreißwiderstand (N/mm)	12	6	
	Firestone Ball-Rebound (%)	32,8	31,8	
40	Shore-A-Härte	66	74	
	DIN-Abrieb (mm ³)	139	65	
45	Compression Set B			
	22 h/ 70 °C (%)	20,5	10,9	
	70 h/100 °C (%)	51,7	32,7	

50

Lagerstabilität:

55

Zur Beurteilung der Lagerstabilität der mit polysulfidischen Organosiliciumverbindung(en) modifizierten Füllstoffe werden folgende Werte ermittelt:

Polysulfidschwefelgehalt von mit polysulfidischen Organosiliciumverbindung(en) modifizierten Füllstoffen

bei offener Lagerung bei 50 °C über eine Dauer von 12 Monaten.

Sie zeigen einen konstanten Gehalt an Polysulfidschwefel über den gesamten Zeitraum (Tabelle 5).

Im Vergleich dazu ergibt sich bei gleichartigen Messungen an modifizierten Kieselsäuren, die man nach dem aus der US-PS 4,141,751 bekannten Verfahren unter Verwendung von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (A 189) erhält, ein starkes Schwanken der gefundenen Schwefelwerte. Dies deutet auf eine unzureichende Lagerstabilität des erhaltenen Produkts hin. (Tabelle 4)

Es gilt:

$$1 \text{ GT Si } 167/_{100 \text{ GT VN3}} \rightleftharpoons 1,256 \cdot 10^{-7} \text{ Mol Si } 167/_{\text{m}^2}$$

$$1 \text{ GT Si } 189/_{100 \text{ GT VN3}} \rightleftharpoons 2,909 \cdot 10^{-7} \text{ Mol A } 189/_{\text{m}^2}$$

10

15

20

25

30

35

CHEMISCHE ANALYSE- A189 MODIFIZIERTES ULTRASIL VN3				
OFFENE LAGERUNG BEI 50°C				
GT A189 100 GT VN3	GESAMTSCHWEFEL			
	THEORETISCH ERRECHNET %	AUSGANGS- MATERIAL %	6. MONATE %	12. MONATE %
1.1	0.151	0.165	0.180	0.213
2.2	0.323	0.336	0.521	0.530
3.3	0.493	0.550	0.731	0.664
3.8	0.576	0.639	0.739	0.742
4.4	0.659	0.747	1.234	1.205
5.5	0.822	0.918	1.393	1.102
8.2	1.219	1.373	1.858	1.783
10.9	1.599	1.864	2.419	2.051
P6659				

Tabelle 4

40

45

50

55

CHEMISCHE ANALYSE-Si1167 MODIFIZIERTES ULTRASIL VN3 OFFENE LAGERUNG BEI 50°C				
GT Si167 100 GT VN3	POLYSULFIDSCHWEFEL			
	THEORETISCH ERRECHNET %	AUSGANGS- MATERIAL %	6. MONATE %	12. MONATE %
2.5 GT Si167	0.324	0.339	0.322	0.300
5.4 GT Si167	0.635	0.684	0.653	0.620
7.6 GT Si167	0.934	0.964	0.921	0.950
9.9 GT Si167	1.079	1.135	1.042	1.004
10.1 GT Si167	1.221	1.237	1.219	1.202
12.7 GT Si167	1.497	1.587	1.473	1.402

Tabelle 5

Beispiel 3

Gemäß den Herstellbeispielen 1 und 2 werden mit 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan (Si 264) modifizierte Kieselsäuren hergestellt.

Es ergeben sich folgende Werte für die noch freien Ethoxygruppen auf der Oberfläche (pro Silanmolekül)

Tabelle 6

GT Si 264/ 100 GT VN3	Mol Si264/ m ²	Ethoxygruppen
1,34	$3 \cdot 10^{-7}$	0,65
2,65	$7 \cdot 10^{-7}$	0,45
4,02	$1 \cdot 10^{-6}$	0,29
5,4	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,23
6,7	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,24

Tabelle 7

	GT Si 264/100	GT VN2	Mol Si264/ _m ²	Ethoxygruppen
5	1,34		$5 \cdot 10^{-7}$	0,49
	2,65		$1 \cdot 10^{-6}$	0,29
	4,02		$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,24
10	5,4		$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,26
	6,7		$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,30

15

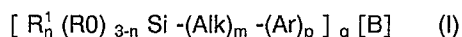
Tabelle 8

20 Mit Si264 modifizierte gefällte Kieselsäure in SBR 1500

	Buna Hüls 1500	100	100	100
	ZnO RS	3	3	3
25	Stearinsäure	2	2	2
	ULTRASIL VN 2	50	-	-
	Si264 mod. VN2	-	50	-
30	(4,02 GT Si264 auf 100 GT VN2)			
	Si264 mod. VN2	-	-	50
	(6,7 GT Si264 auf 100 GT VN2)			
35	Vulkacit CZ	2	2	2
	Schwefel	2	2	2
	Rheometer 150 °C			
40	D _{max} - D _{min} (Nm)	9,79	11,91	12,30
	t ₁₀ % (min)	19,1	16,3	14,0
	t ₉₀ % (min)	40,3	45,9	36,4
45	t ₉₀ % - t ₁₀ % (min)	24,3	29,6	22,4
	Vulkanisationstemperatur: 150 °C/t			95 %
50	Zerreißfestigkeit (MPa)	14,3	26,0	25,7
	Modul 300 (MPa)	3,8	7,3	8,5
	Bruchdehnung (%)	650	600	560
55	Shore Härte	66	76	76

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von natürlichen oder synthetischen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen unter Einsatz einer oder mehrerer Organosiliciumverbindungen der Formel (I)



in der bedeuten:

B: -SCN (wenn $q = 1$) oder $-S_x-$ (wenn $q = 2$),

R und R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R^1 jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, R eine C_1 - C_4 -Alkyl- C_1 - C_4 -Alkoxygruppe,

n: 0;1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und

x: eine Zahl von 2 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, daß man

a) mindestens eine Organosiliciumverbindung gemäß Formel I, bei Temperaturen kleiner $60^\circ C$ in einer Konzentration von bis zu $3,5 \cdot 10^{-6}$ Mol Trialkoxysilylgruppen auf einen Quadratmeter Füllstoffoberfläche, mit dem Füllstoff intensiv vermischt und

b) anschließend die homogenisierte Mischung in einem vorgeheizten Mischer, im Temperierbett oder einem anderen geeigneten heizbaren Reaktionsgefäß bei einer Temperatur größer $60^\circ C$ der Hydrophobierungsreaktion unterwirft.

2. An der Oberfläche mit Organosiliciumverbindungen gemäß Formel (I) modifizierte lagerstabile natürliche oder synthetische oxidische oder silikatische Füllstoffe, hergestellt gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung der lagerstabilen modifizierten Füllstoffe gemäß Anspruch 2, in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 90125475.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
X	<u>GB - A - 2 206 889</u> (ASICS CORPORATION) * Ansprüche 1,4,5,7; Seite 5, Zeilen 8-20; Seite 10, Zeilen 3-13; Seite 13, Zeile 11 - Seite 15, vorletzte Zeile * --	1-3	C 09 C 3/12 C 08 K 9/06
D,A	<u>US - A - 4 076 550</u> (THURN et al.) * Patentansprüche; Spalte 6, Zeilen 29-49 * --	1-3	
D,A	<u>EP - A1 - 0 126 871</u> (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) * Patentansprüche * ----	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.) C 09 C C 08 K
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 22-05-1991	Prüfer HAUSWIRTH
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			